

**Versuche zur kolorimetrischen
Bestimmung
geringer Thallium-Mengen**

von

Barbara Mock, geb. v. Haupt
Autor
aus Heidelberg

Aus dem Institut für gerichtliche Medizin und Kriminalistik
der Universität Erlangen-Nürnberg
Direktor: Prof. Dr. Dr. E. Weinig

Versuche zur kolorimetrischen Bestimmung geringer
Thallium-Mengen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Medizinischen Fakultät
der
Friedrich-Alexander-Universität
zu
Erlangen-Nürnberg

vorgelegt von
Barbara Mock, geb. v. Haupt
aus Heidelberg

Gedruckt mit Erlaubnis der Medizinischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg



Dekan: Prof. Dr. W.-D. Keidel
Referent: Prof. Dr. Dr. E. Weinig
Referentin: Priv.-Doz. Dr. Dr. Geldmacher - von Mallinckrodt
Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juni 1965

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A) Einleitung	5
B) Literaturübersicht	6
I. Rhodamin B	6
II. Methylviolett und Brillantgrün	14
III. Schlußfolgerungen	23
C) Problemstellung	26
I. Wahl der geeigneten Schwefelsäure- konzentration	26
II. Extraktion des Thalliumbromids durch Äther	26
III. Einfluß der Veraschung	27
D) Eigene Versuche	28
I. Die kolorimetrische Bestimmung des Thalliums	28
1. Feststellung der geeigneten Konzen- tration an Schwefelsäure	28
a) Reagentien	29
b) Leerversuche	29
2. Aufstellung einer Eichkurve	30
II. Die Abtrennung des Thalliums durch Extraktion	37
a) Abtrennung durch offenes Ver- dampfen	39
b) Die Abtrennung durch Destillation	44
III. Die Veraschung	48
1. Trockene Veraschung	48
2. Nasse Veraschung	49
3. Thalliumverluste beim Abrauchen mit konzentrierter H_2SO_4 und H_2O_2	52
IV. Versuche zur Bestimmung von Thallium in Gegenwart von organischem Material	60

E) Diskussion und Zusammenfassung

70

F) Literaturverzeichnis

72

A) Einleitung

Da Thallium, ein in der Natur weit verbreitetes Spurenelement, in höheren Dosen für den tierischen und menschlichen Organismus von großer Giftigkeit ist, kommt beim Nachweis einer Vergiftung der genaue Kenntnis seiner physiologischen Konzentration in organischem wie auch anorganischem Material Bedeutung zu.

Thallium zählt zu den Elementen, die fast immer in sehr geringen Mengen vorkommen und außerdem als Metall, wie auch in Verbindungen relativ leicht flüchtig sind. Bis vor kurzem fehlten genügend leistungsfähige Nachweis- und Bestimmungsmethoden für sehr kleine Mengen. In den letzten Jahren wurden zwar zahlreiche Methoden für die analytische Bestimmung von Milligramm-Mengen an Thallium entwickelt, zur Bestimmung von Mikromengen dagegen gibt es noch wenig Verfahren. Die uns bekannten sind häufig physikalischer Natur (Polarographie, Voltametrie, Spektrographie), aber auch kolorimetrische Methoden sind sehr empfindlich.

Zur Abgrenzung von Thalliumvergiftungen ist gerade in der Gerichtsmedizin die Bestimmung eines eventuellen - wahrscheinlich sehr niedrig liegenden - normalen Thalliumgehaltes der Organe von großer Wichtigkeit. Hierfür kommen sicher nur hochempfindliche Mikromethoden in Frage. Von diesen interessierten uns insbesondere die zum großen Teil von osteuropäischen Autoren ausgearbeiteten relativ einfach erscheinenden kolorimetrischen Verfahren.

B) Literaturübersicht

Für die kolorimetrische Bestimmung des Thalliums sind in den letzten Jahren besonders von russischen, aber auch anderen Autoren Methoden vorgeschlagen worden. Es handelt sich fast immer um Farbreaktionen, die Tl^{+++} mit Farbstoffen der Fuchsin- und Malachitreihe eingeht. Die Reaktionsprodukte sind mit organischen Lösungsmitteln extrahierbar. Diese Methoden sind zu leistungsfähigen Bestimmungsverfahren für Mikromengen von Thallium ausgearbeitet worden.

Von den auf diesem Gebiet erschienenen Publikationen soll zunächst auf die wichtigsten näher eingegangen werden.

I. Rhodamin B

Mac Nulty und Woolard (13) berichten zunächst in einer 1955 erschienenen Arbeit über die Anwendung von Rhodamin B zur Bestimmung geringer Goldmengen. Es wurde eine Methode ausgearbeitet, um geringe Mengen von Gold (bis 30 γ) zu bestimmen. Auf Grund der Stabilität des Gold III ist keine Oxydation notwendig. Sehr empfindlich ist die Methode allerdings in Bezug auf die Säurekonzentration. Mit ansteigender Säurekonzentration fällt die Menge des gebildeten Farbkomplexes ab. Um annehmbare Ergebnisse zu bekommen, mußte die Konzentration der Salzsäure möglichst niedrig gehalten werden, etwa bei 0,5 - 2,5 n. Ebenso wichtig war es, sie konstant zu halten. Die Extraktion des Komplexes gelang nur befriedigend mit Isopropyläther. Die Anwendung von Rhodamin B bei der Bestimmung von Thallium gelang den Autoren nicht. Die Schwierigkeit lag hierbei in

der Unbeständigkeit der höherwertigen Thalliumverbindungen.

Eine von Feigl, Gentil und Goldstein (6) schon 1953 herausgegebene Arbeit aber befaßt sich mit dem qualitativen Nachweis von Thallium mittels Rhodamin B als Tüpfelreaktion.

Hierbei wird in ein Mikroreagenzglas 1 Tropfen der neutralen oder schwach sauren Thallium-(I)-Lösung gebracht und 1 Tropfen gesättigtes Bromwasser zugesetzt. Das unverbrauchte Brom wird durch Zusatz von einem Tropfen einer wässrigen Lösung von Sulfosalicylsäure entfernt, was am Verschwinden der Gelbfärbung leicht zu erkennen ist. Durch die Bromzugabe werden Thallium-(I)-salze unter Bildung von $(TlBr_4)$ -Ionen quantitativ oxydiert. Hierauf werden 1 Tropfen Rhodamin B-Lösung und 6 - 8 Tropfen reinstes Benzol zugesetzt und geschüttelt. Bei Anwesenheit von Thallium fluoresziert die rote Benzolschicht im UV-Licht intensiv orange-rot.

Die Erfassungsgrenze beträgt 0,03 γ Tl.

Da Rhodamin B als Fällungsmittel für Anionen bestimmter normaler und komplexer Metallsäuren fungiert, wurde das Verhalten von Anionen, sowie von Metallionen, die zur Bildung von komplexen Metall-Halogen-Ionen befähigt sind, zu Rhodamin B und Benzol geprüft unter Einhaltung des oben beschriebenen Vorgehens.

Die Versuche wurden als Tropfenreaktionen mit 0,02 %igen Metallsal-Lösungen ausgeführt, die im Tropfen 100 μ des jeweiligen Metalls enthielten.

Dabei zeigte sich, daß Beeinträchtigungen dieses Nachweises nur bei Anwesenheit von Gold-, Quecksilber- sowie Antimon-(III)- und (V)-salzen zu erwarten sind. Gold- und Quecksilbersalze stören durch die Bildung fluoreszierender Benzolschichten, größere Mengen von Antimon-(V)-salzen durch Verbrauch von Rhodamin B, wodurch die Bildung der in benzolischer Lösung fluoreszierenden Thallium-(III)-Rhodaminverbindungen unterbleibt. Eine Beeinträchtigung des Thalliumnachweises durch die Anwesenheit von Rhodanid ist nicht zu befürchten, weil bei einer Oxydation von Thallium-(I) zu Thallium-(III) durch überschüssiges Bromwasser Rhodanide unter Bildung von Sulfat und Dicyan quantitativ entfernt werden.

Zur Beseitigung von Antimon, Gold und Quecksilber bei der Bestimmung des Thalliums empfehlen die Verfasser die Behandlung der sauren Probelösung mit Kupfer- und Messingdraht. Hierbei werden Gold-, Quecksilber- und Antimon-salze zu den entsprechenden Metallen reduziert, die auf dem Messing als Beläge bleiben. Thallium-(I)-salze bleiben unverändert in Lösung; im Falle des Vorliegens von Thallium-(III)-salzen werden diese zu Thallium-(I)-salzen reduziert:

In ein Mikroreagenzglas wird 1 Tropfen der Probelösung gebracht, 1 Tropfen konz. Salzsäure zugesetzt und ein dünner Kupfer- oder Messingdraht, der an seinem Ende zu einer Spirale geformt ist, angehängt. Man beläßt das Reagenzglas ca. 5 min in siedendem Wasser und zieht hierauf den Metalldraht aus der Lösung. Falls diese durch Metallteilchen getrübt ist, muß filtriert oder zentrifugiert werden. Die klare Lösung wird nach Zusatz von Bromwasser,

Sulfosalicylsäure etc. in der bereits angegebenen Weise auf Thallium geprüft.

Mit diesem Verfahren waren neben 500 γ Gold, Quecksilber und Antimon 0,1 γ Thallium nachzuweisen.

Zum Nachweis von Thallium in extrem verdünnter Lösung ist vorherige Anreicherung des Thalliums notwendig:

Zu der auf Spuren Thallium zu prüfenden Lösung werden je nach dem verwendeten Volumen (20 - 500 ml) 0,5 - 3 ml einer 0,1 %igen Lösung von Mangansulfat und hierauf Bromwasser bis zur deutlichen Gelbfärbung zugesetzt. Nach Zusatz eines geringen Überschusses von Natronlauge wird die Lösung zum Sieden gebracht, der hierbei abgeschiedene Braunkstein auf einem Filter gesammelt, einmal mit reinem Wasser gewaschen und hierauf mit 1 ml Salzsäure (1 : 1), der einige Kriställchen Natronsulfit beigegeben sind, übergossen. Das Filtrat wird in einem Mikroreagenzglas gesammelt und zur Vertreibung der überschüssigen schwefligen Säure einmal aufgeköcht. Zur erkalteten Lösung wird tropfenweise Bromwasser bis zur bleibenden Gelbfärbung gegeben, durch 1 Tropfen 10 %iger Sulfosalicylsäure überschüssiges Brom entfernt und hierauf 1 Tropfen einer 0,2 %igen wässrigen Lösung von Rhodamin B und 20 Tropfen Benzol zugesetzt. Nach Ausschütteln ist die Benzolschicht bei Vorliegen von Thallium rot und zeigt im UV-Licht eine orangefarbene Fluoreszenz, wenn Spuren Thallium in der Probelösung enthalten sind.

Nach diesem Verfahren war 0,1 γ Thallium in 500 ml Wasser

einwandfrei nachweisbar. Dies entspricht einer Nachweisbarkeit von Thallium in der Verdünnung 1 : 5. 000. 000. 000.

Auch Onishi (16) verwendet zur photometrischen Bestimmung von Thallium Rhodamin B. In seiner 1957 erschienenen Arbeit berichtet der Autor über eine Methode zur Bestimmung von Thallium nach vorheriger Extraktion von Thallium-(I) aus alkalischer Lösung mit Dithizon zur Trennung von anderen Elementen:

Zu einer Probelösung von 1 - 10 γ TL/30 ml in ungefähr 0,1 n Schwefelsäure werden 10 ml einer Ammoniumzitratlösung, einige Tropfen einer Thymolblaulösung als Indikator und einige Tropfen Ammoniumhydroxyd gegeben bis sich die Lösung blau färbt. Tritt durch die Anwesenheit von Schwermetallen keine sichtbare Verfärbung auf, so muß man den pH-Wert der Lösung auf 10 erhöhen.

Nach Hinzufügen von 15 ml Kaliumzyanidlösung, 5 ml Hydroxylamin-Hydrochlorid und 3 ml der Ammoniumhydroxydlösung läßt man das Gemisch einige Minuten stehen. Tritt eine Blaufärbung ein, so kommt die Lösung zur Extraktion des Thalliums mit Dithizon in Chloroform in einen Scheidetrichter.

Nach Zugabe von 10 ml Dithizon wird kurz geschüttelt, die Lösung zur Trennung der Phasen einige Minuten stehen gelassen, die Chloroformphase abgetrennt und die wässrige Phase mit 10 ml Dithizon zweimal extrahiert. Nach Vereinigung der beiden Extrakte werden diese mit 10 - 20 ml einer sehr verdünnten Ammoniumhydroxydlösung und mit 10 - 20 ml Wasser gewaschen, die Chloroformphase abgetrennt und mit 10 ml verdünnter Salpetersäure zur Extraktion des

Thalliums gut durchgeschüttelt; die Chloroformphase wird erneut abgetrennt, mit einer zweiten Menge von 5 - 10 ml Salpetersäure extrahiert, die Chloroformphase entfernt und die wässrige Phase mit 0,50 ml verdünnter Schwefelsäure abgeraucht. Die Scheidetrichter werden sorgfältig mit 1 - 2 ml verdünnter Salpetersäure ausgespült.

Zeigt der Schwefelsäurerückstand eine braune Farbe, welche auf die Anwesenheit von organischen Substanzen zurückzuführen ist, werden ungefähr 20 mg Ammoniumpersulfat hinzugegeben und so lange erhitzt, bis die Lösung farblos ist.

Nach dem Abkühlen werden 0,5 ml 0,2 n Salzsäure und 1,0 ml gesättigtes Bromwasser hinzugegeben und so lange zum Sieden erhitzt, bis die durch das Brom bedingte braune Farbe verschwunden ist. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur kommt die Lösung in einen Meßzylinder und wird mit 2,0 n Salzsäure ad 10 aufgefüllt.

Zur Bestimmung des Thalliums führt man die Lösung nun in einen Scheidetrichter, gibt 1,0 ml einer Rhodamin B-Lösung dazu und mischt dieses. Nach Hinzufügen von 10,0 ml reinem Benzol wird 1 min gut durchgeschüttelt, nach Trennung der Phasen die wässrige Phase entfernt, die Benzolphase in ein Zentrifugenglas gegeben und ungefähr 2 min zentrifugiert. Die Absorption des klaren Benzolextraktes wird bei 560 nm gemessen, wobei Benzol als Vergleichslösung dient.

Als Oxydationsmittel erwies sich Brom als sehr geeignet;

der Bromüberschuß kann leicht durch Erhitzen beseitigt werden.

Wichtig ist, daß die Säurekonzentration konstant gehalten wird. Es wurden Versuche mit Salzsäure verschiedener Konzentration (0,8; 1,2; 1,6; 2,0 und 2,5 n) durchgeführt, wobei sich zeigte, daß in diesem Bereich die Absorption einer Thalliumkonzentration von 0,1-4 ppm proportional war.

Als Methode für die Abtrennung des Thalliums sei die Extraktion mit Dithizon der Ätherextraktion des Chlorids oder Bromids vorzuziehen, denn bei der Extraktion mit Äther wird mit dem Thallium auch Gold extrahiert, das dann wieder abgetrennt werden muß. Es ist bekannt, daß nur Blei, Wismut, Zinn-(II) und Thallium-(I) mit Dithizon in cyanhaltiger basischer Lösung reagieren. Außer Thallium aber reagiert keines dieser Metalle mit Rhodamin B. Bei Anwesenheit größerer Mengen dieser Metalle empfiehlt der Verfasser, die Extraktion mit verdünnter Salpetersäure mehrfach durchzuführen.

Nach dieser Methode werden etwa 90 % des vorhandenen Thalliums erfaßt. Die Grenze der quantitativen Bestimmbarkeit liegt bei etwa 1 - 2 γ absolut.

Onishi (15) beschreibt in einer weiteren, ebenfalls 1957 erschienenen Arbeit auch eine fluorometrische Untersuchung des Benzolextraktes an Stelle der photometrischen. Die Empfindlichkeit wird jedoch gegenüber dem photometrischen Verfahren als geringer angegeben.

Dies letzte Ergebnis wird durch Untersuchungen, die in

einer 1962 herausgegebenen Arbeit von Kisser (10) zusammengefaßt sind, nicht bestätigt. Die fluorometrische Thalliumbestimmung erfolgt auch hier mittels Rhodamin B unter besonderer Berücksichtigung der toxikologischen Analytik:

Das Volumen der Probelösung soll etwa 20 ml betragen und eine Schwefelsäurekonzentration entsprechend einer Normalität von etwa 5,5 n (15 ml H_2SO_4 konz. auf 100 ml) aufweisen. Die Lösung wird mit wenigen Tropfen Bromwasser bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt, der Überschuß an Brom mit Sulfosalicylsäure zerstört. Hierauf wird 1 ml der 0,1 %igen Rhodamin B-Lösung zugesetzt, 1 min lang mit 5 ml Benzol ausgeschüttelt, die Benzolschicht abgetrennt, zentrifugiert und die Fluoreszenzintensität quantitativ gemessen. Bei dieser Methode stört nur die Anwesenheit von Gold. Zu dessen Abtrennung versetzt man die Lösung vor der Bromoxydation mit etwas Kupferpulver, schüttelt gut durch und filtriert ab. Antimon und Quecksilber beeinflussen die Bestimmung des Thalliums nicht, da deren Rhodamin B-Komplex aus 5,5 n schwefelsaurer Lösung mit Benzol nicht extrahierbar sind, im Gegensatz zur Arbeitsweise von Feigl (6), der die Extraktion aus salzsaurer Lösung vornimmt. Die Fluoreszenzintensität der Benzol-extrakte bleibt über 36 Stunden konstant. Erst nach längerem Stehen tritt ein geringer Abfall ein.

Die Empfindlichkeit soll im Vergleich zur Photometrie wesentlich höher sein; 0,1 γ Thallium lassen sich nach dieser Methode noch quantitativ erfassen. Die Fehlerbreite liegt bei einem Gehalt von 5 γ Thallium unter 5 % (relativ).

Beim Aufschluß organischer Substanzen erzielte jeder Ver-

fasser mit Salpetersäure-Perhydrol und Schwefelsäure-Perhydrol die besten Ergebnisse. Bei Anwendung von Schwefelsäure-Perhydrol muß im Anschluß an den Salpetersäureaufschluß besonders auf eine vollständige Oxydation geachtet werden, da durch die Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf organische Substanz, insbesondere Organe und Harn, stets geringe Mengen sauer reagierender, aromatischer Polynitroverbindungen entstehen, die durch Salpetersäure-Perhydrol nur sehr langsam zerstört werden. Sie bilden mit Rhodamin B gleichfalls benzollösliche, fluoreszierende Komplexe und täuschen dadurch einen beträchtlichen Thalliumgehalt vor.

II. Methylviolett und Brillantgrün

Eine Methode zur photometrischen Ermittlung von Thallium mit Methylviolett wurde 1957 von Kovařík und Moučka (11) beschrieben.

Als Reagenz wurde eine 0,2 %ige wässrige Lösung von Methylviolett verwendet. Ein positiver Verlauf der Reaktion ist nur in Gegenwart von Thallium-(III)-salzen möglich und deshalb ist es nötig, Thallium-(I)-salze zu oxydieren. Als Oxydationsmittel wurde Bromwasser verwendet und der Überschuß an Brom mit Sulfosalicylsäure entfernt.

Eine positive Reaktion entsteht auch bei Gegenwart von Hg, Au, Sb und MoO_4 . Die Störungen durch Hg, Au und Sb können durch Reduktion dieser Metalle mittels metallischem Kupfer in saurer Lösung beseitigt werden. VO_3^- und WO_4^{2-} -Ionen verursachen auch eine blaue Färbung, die aber nicht in die Benzolphase übergeht.

Die Reaktion ist sehr empfindlich und selektiv.

Ein kolorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Thallium mittels Methylviolett wird auch 1958 von Efremov (5) angegeben. Er befaßt sich besonders eingehend mit dem Verlust an Thallium beim Aufschluß der Proben, mit störenden Elementen bei der kolorimetrischen Thalliumbestimmung und mit der Auswahl der Oxydationsmittel.

Er kommt zu folgenden Ergebnissen:

1. Beim Verdampfen thalliumhaltiger Lösungen zur Trockene auf dem Wasserbad nach Säurebehandlung, sowie beim Verdampfen bei höheren Temperaturen (auf Kochplatte, Gasbrenner usw.) muß mit Thalliumverlusten gerechnet werden.
2. Als bestes Oxydationsmittel empfiehlt der Verfasser Chlor- und Bromwasser, die Thallium-(I) schnell und im Unterschied zu Natriumnitrat vollständig oxydieren.
3. Bei Anwesenheit von Kupfer verringert sich die Farbintensität der Verbindung von TlCl_4^- mit Methylviolett.

Es wurde bei dieser Methode mit Mengen von 10 - 2 mg Thallium/1gr Staub oder Erz gearbeitet.

Eine weitere kolorimetrische Methode zur Bestimmung von Thallium beschreibt 1957 Voskresenskaja (19). Sie beruht auf der Reaktion von TlBr_4^- (bzw. TlCl_4^-)-Anionen mit basischen Farbstoffen wie Methylviolett und Brillantgrün.

Die Autorin geht dabei folgendermaßen vor:

Die zu analysierende Lösung wird mit 1 n HBr und zur

Oxydation gesättigtem Bromwasser versetzt, der Bromüberschuß fortgekocht und die Lösung auf 20 - 25 ml aufgefüllt. Nach Zusatz von entweder 2 Tropfen einer 0,01 %igen Methylviolettlösung oder 1 ml einer 0,01 %igen Brillantgrünlösung und 5 ml Amylacetat wird nach Ablassen der organischen Schicht nach 15 - 20 min photometriert, wobei bei Methylviolett ein Grünfilter, bei Brillantgrün ein Rotfilter zu verwenden ist. Das Säureoptimum für die Bildung der gefärbten Verbindung liegt bei Verwendung von Methylviolett bei 0,04 - 0,16 n HBr, von Brillantgrün bei 0,08 - 0,16 n HBr. Der Komplex mit Brillantgrün ist etwas stabiler als der mit Methylviolett.

Brillantgrün gibt außer mit ElBr_4 mit 12 weiteren Anionen farbige Salze. Von den störenden Anionen kann man Chromat und Dichromat durch Zusatz von Chromotropsäure unschädlich machen; SCN^- wird beim Kochen mit Brom und Eindampfer zur Trockene zerstört, Sb und Sn durch mehrfaches Trockendampfen mit HBr entfernt; Cd und Hg können vor der Oxydation des Thalliums (mit Brom) durch Extraktion ihrer Komplexe (mit Brillantgrün) mit Amylacetat ausgeschieden werden. Man kann schließlich Thallium von allen Elementen (ausgenommen Au) durch Extraktion des Thallium-Bromids mit Äther aus 1 n HBr-Lösung trennen. Man dampft dann den Äther ab und zerstört, falls Thallium zusammen mit organischem Material vorliegt, die organische Substanz durch Erhitzen und Abrauchen mit Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd. Zum Rückstand setzt man dann 3 ml 1 n HBr und 2 ml Bromwasser hinzu, dampft den Bromüberschuß ab und photometriert wie oben nach Zusatz von Brillantgrün und Amylacetat. Die organischen Thalliumkomplexe können auch mit Benzol extrahiert werden.

Die Erfassungsgrenze beträgt bei Verwendung von Methylviolett 0,05 μ Tl/ml, bei Brillantgrün 0,03 μ Tl/ml.

In einer weiteren Arbeit (1959) berichtet Voskresenskaja (20) über die kolorimetrische Bestimmung kleiner Thalliummengen in Erzen mit Brillantgrün.

Die Verfasserin gibt folgende Versuchsanordnung an:

Die zu analysierende Lösung wird mit 3 ml 1 n Salzsäure und 2 ml Bromwasser zum Sieden erhitzt, abgekühlt und mit 15 - 20 Tropfen einer 0,01 %igen wässrigen Brillantgrünlösung versetzt. Nach Verdünnen auf 25 ml mit Wasser und Zugabe von 3 - 10 ml Amylacetat wird die organische Phase nach kurzem Schütteln kolorimetriert.

Die Abtrennung des Thalliums von anderen Elementen geschieht durch vorherige Extraktion mit Äther aus 20 - 25 ml 1 n Bromwasserstoffsäure, die mit Brom gesättigt ist. Es wird zweimal mit Äther ausgeschüttelt, die vereinigten ätherischen Extrakte werden mit 2 - 3 ml Bromwasserstoffsäure gewaschen. Nach Abdestillation des Äthers wird die Lösung nach Zugabe von 1 - 2 ml Salzsäure und 2 ml Bromwasser zur Trockene verdampft.

Die Bestimmung erfolgt in 0,1 n salzsaurer Lösung. Beim Aufschluß der Erze und Gesteine mit Soda sind Thalliumverluste von mehr als 10 %, beim Aufschluß mit Säuren dagegen keine solchen beobachtet worden.

Bei Thalliumkonzentrationen von 0,03 - 0,5 μ Tl/ml wird empfohlen, visuell zu kolorimetrieren, da so weniger or-

ganisches Lösungsmittel benötigt wird. Bei Lösungen mit 0,5 - 1,0 γ Tl/ml empfiehlt die Autorin entweder visuell oder photometrisch, bei Lösungen mit 1,0 - 5,0 γ Tl/ml nur photometrisch zu arbeiten.

Busev und Tiptova 1959 (4) berichten ebenfalls über ein photometrisches Verfahren zur Bestimmung von Thallium mit Hilfe von Brillantgrün. Sie weisen besonders auf die Wichtigkeit des Einhaltens einer bestimmten Säurekonzentration, der Konzentration der Halogenide sowie des Fehlens eines Überschusses an Oxydationsmitteln hin. Gerade Brillantgrün besitze eine große Empfindlichkeit und sei sehr anspruchsvoll in Bezug auf den Säuregehalt; bei zunehmender Acidität sinke die optische Dichte des Extraktes schnell; bei zu hoher Säurekonzentration entstehe kein Thallium-Farbkomplex mehr.

Bei der Bestimmung des Thalliums mit Brillantgrün sind als besondere Störfaktoren die Elemente Sb, Au und Hg genannt, die komplexe Halogenide bilden und deshalb vor der photometrischen Bestimmung des Thalliums abgesondert werden müssen.

Zu den wenigen Veröffentlichungen, die die Anwendung einer Mikromethode für Thallium auf organisches Material behandeln, gehört die von Ariel und Bach (1) 1962 erschienene Arbeit. Sie entwickelten eine Methode zur spektrophotometrischen Bestimmung von Thallium im Urin mittels Brillantgrün.

Arbeitsmethode:

Zu einer "synthetisch" hergestellten Urinprobe (38 g se-

kundäres Natriumphosphat $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12 \text{ H}_2\text{O}$, 30 g Natrium- und 9,25 g Ammoniumchlorid gelöst in 500 ml Wasser; 1 ml dieser Lösung enthält den durchschnittlichen Salzgehalt von 5 ml Normalurin) wurden 0,5 Thallium hinzugegeben und dies mit alkalischer Bromlösung oxydiert. Sodann wurde mit Salzsäure angesäuert, Brillantgrün hinzugegeben und der entstandene Farokomplex in Toluol extrahiert. Anschließend wurde die Absorptionskurve des Thalliumchlorid-Brillantgrün-Komplexes im Toluolextrakt aufgestellt ($\lambda_{\text{Max}} = 640 \text{ m}\mu$).

Die optische Dichte der Farblösung zeigte im Zeitraum von 90 min keine Veränderung.

Um meßbare optische Dichten zu erhalten, ist ein fast tausendfacher Überschuß an Reagenz notwendig (1 mg Brillantgrün/ μTl); mit geringeren Farbstoffmengen wurden niedrigere optische Dichten erreicht.

Die Verfasser verwendeten als Oxydationsmittel Brom in hoher Konzentration, da die Oxydation von Thallium mit Natriumnitrit keine quantitativen Ergebnisse brachte. Wichtig dabei ist die Beseitigung eines Bromüberschusses, da dieser zu Reaktionen mit dem Reagens neigt und sich Farbderivate bilden, von denen einige mit in die organische Phase extrahiert werden. Zur Zerstörung eines Bromüberschusses besonders in alkalischem Milieu kann man im Urin vorhandene Harnstoffmengen ausnutzen. 12 ml alkalischer Bromlösung (10 ml gesättigtes Bromwasser werden mit 2 ml einer 25 %igen Natriumhydroxydlösung gemischt) reichten aus zur quantitativen Oxydation von nahezu 16 μTl in 15 ml Normal- oder "synthetischem" Urin. Den "synthetischen"

Urinproben wurden 0,5 g Harnstoff beigegeben, um den Bromüberschuß zu beseitigen, was bei den meisten Normal-Urinproben wegen des genügend vorhandenen Harnstoffs nicht notwendig war.

Die Extraktion des Farbkomplexes wurde geprüft mit Proben, bestehend aus 2 ml "synthetischem" Urin, 0,6 g Harnstoff und 8 ml Thalliumsulfat-Standardlösung (16,2 Tl/8 ml). Nach Zugabe von 5 ml konz. Salzsäure, 6 ml alkalischer Bromlösung und 1 ml 1 %iger Brillantgrünlösung wurde mit Toluol in steigenden Mengen extrahiert, die organische Phase abgetrennt, zentrifugiert und ihre optische Dichte bei 640 nm gemessen. Die quantitative Extraktion des gebildeten Ionen-Komplexes war nach 4 Extraktionen mit Toluolmengen von je 2,5 ml erfolgreich (eine weitere Extraktion erhöhte die optische Dichte nicht wesentlich).

Zur Bestimmung der günstigsten Schütteldauer wurden die optischen Dichten der organischen Phasen nach verschiedenem, von 30 sec - 3 min dauerndem Schütteln gemessen. Dabei erwiesen sich für beide Urinproben 30 sec als ausreichend.

Durch eine Reihe von Leerversuchen sowohl mit "synthetischen", wie auch mit Normal-Urinproben wurde bei verschiedenen Salzsäurekonzentrationen der Einfluß des Säuregrades auf das Verfahren untersucht. Es zeigte sich, daß bei einer Säurekonzentration von ungefähr 1,6 m in der wässrigen Phase Brillantgrün in die Toluolschicht extrahiert wurde, selbst wenn kein Thallium vorhanden war. Weitere Versuche mit Proben, denen bekannte Thallium-

mengen beigegeben wurden, zeigten, daß bei Säurekonzentrationen über 3,5 m die Extraktion des gefärbten Thalliumkomplexes weniger wirksam war und niedrigere optische Dichten erreicht wurden.

Die Nachweisgrenze dieser Methode liegt bei 0,4 γ Tl/ml mit einer Standardabweichung von $\pm 10 \%$.

Was Störungen der Bestimmung durch den verschiedenen Salzgehalt der Urinproben betrifft, so halten sich diese innerhalb der Fehlergrenze.

Zur Klarstellung des Einflusses verschiedener Metalle auf die Bestimmung wurde eine Reihe von Leerversuchen mit "synthetischen" Urinen durchgeführt. Von den zugesetzten Kationen (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , As^{3+} , As^{5+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} und Cu^{2+}) erwiesen sich nur Antimon in Mengen über 1 ppm und Eisen in Mengen von 50 ppm als störend.

Da die Methode vorwiegend in klinischen Laboratorien angewendet werden soll, ist der Einfluß einer Reinigung der Glasgefäße mit Detergentien sehr wichtig; deshalb wurde eine Beeinträchtigung durch anwesende schwefelhaltige Detergentien getestet. Es wurden Leerwerte bestimmt mit Proben, die Spuren dieser Detergentien enthielten und es zeigte sich, daß sich auch hiermit Farbkomplexe bildeten, deren Absorptionsspektren dem des Thallium-Brillantgrün-Komplexes ähnlich waren. Die für die Versuche verwendeten Glasgefäße müssen deshalb sehr sorgfältig gereinigt werden.

Die Gegenwart größerer Mengen $\text{CaNa}_2\text{-EDTA}$ störte das Be-

stimmungsverfahren nicht.

Phenacetin und Antipyrin reagierten kompetitiv mit Thallium und unterdrückten so die Extraktion des Thallium-Brillantgrün-Komplexes. Andererseits gelangten Phenacetin und Aspirin in die organische Phase und ergaben Absorptionskurven, die denen des Thalliumfarbstoff-Komplexes ähnelten.

Enthielt der auf Thallium zu prüfende Harn die genannten Medikamente, so mußten diese vorher entfernt werden.

Auch Reys (18) berichtete 1957 über eine Mikromethode zur Thalliumbestimmung in biologischem Material mit Brillantgrün. Diese beruht ebenfalls auf der Eigenschaft des TlCl_4^- , mit Brillantgrün ein Komplexsalz zu bilden, das in Benzol und Toluol leicht löslich ist.

Reagentien:

Brillantgrün-Lösung: 1 g Brillantgrün in 15 ml H_2O und 25 ml Al'cohol bei gleichzeitigem Erwärmen im Wasserbad auflösen.

5 n HCl

NaNO_2 -Lösung: = 6,9 g/100 ml Toluol

Methodik:

Zu 1 ml des zu untersuchenden Materials (Blut, Urin, Stuhl) werden 4 ml 5 n HCl und 2 ml NaNO_2 -Lösung gegeben, geschüttelt und die Lösung zur vollständigen Oxydation des

Tl^{1+} zu Tl^{3+} 5 min stehen gelassen. Nach Zugabe von 0,3 ml Brillantgrünlösung schüttelt man kräftig, gibt noch 2,5 ml Toluol zu, schüttelt wiederum 15 - 30 sec und läßt dann die Lösung zum Absetzen der gefärbten Toluolschicht stehen. Die Bestimmung der Farbtiefe geschieht z. B. im Photometer mit Filter S 61.

III. Schlußfolgerungen

Fast allen hier aufgeführten Methoden zur Bestimmung von Thallium in organischem und anorganischem Material liegt die Eigenschaft des Thalliums zugrunde, als 3wertiges Ion in saurer Lösung mit basischen Farbstoffen (Rhodamin.B, Methylviolett und Brillantgrün) Komplexverbindungen einzugehen. Die Reaktionsprodukte sind in organischen Lösungsmitteln (Toluol, Benzol) extrahierbar.

Die günstigste Nachweisgrenze wurde mit Brillantgrün erreicht. Als Oxydationsmittel wird im allgemeinen Brom empfohlen, wobei die Beseitigung eines Bromüberschusses mittels Sulfosalicylsäure wichtig ist, da dieser zu Reaktionen mit dem Reagens neigt und sich Farbderivate bilden. Werden diese in die organische Phase mit extrahiert, so führen sie zu Ergebnissen, die einen hohen Thalliumgehalt vortäuschen.

Als die geeignetste und bekannteste Extraktionsmethode für Thallium stellte sich die Extraktion des Thalliumbromids mit Diäthyläther heraus, die bereits in schwach saurer Lösung für Thallium quantitativ verläuft; der beste Aciditätsbereich liegt dabei zwischen 0,5 - 3,0 n.

Als Störfaktoren kommen verschiedenen Metallionen und

auch Anionen, Medikamente und Detergentien in Frage:

Bei Verwendung von Rhodamin B bzw. Methylviolett zur Bestimmung von Thallium zeigten sich Beeinträchtigungen des Nachweises hauptsächlich bei Anwesenheit von Gold-, Quecksilber- sowie Antimon-(III)- und -(V)-salzen. Sie stören entweder durch Bildung fluoreszierender Benzolschichten (Gold- und Quecksilbersalze) oder durch Verbrauch von Rhodamin B (Antimon-(V)-salze), wodurch die Bildung der in Benzol-Lösung fluoreszierenden Thallium-(III)-Rhodaminverbindungen vermindert wird. Zur Beseitigung dieser Störfaktoren wird die Behandlung der sauren Probelösung mit Kupfer- oder Messingdraht zur Reduktion dieser Metallsalze empfohlen.

Bei der Bestimmung des Thalliums mittels Brillantgrün treten als besondere Störfaktoren die Elemente Sb, Sn, Au und Hg auf. Sie bilden Komplexe Halogenide und müssen deshalb abgesondert werden. Durch Extraktion des Thalliums mit Äther aus 1 n HBr kann Thallium von allen Elementen mit Ausnahme von Gold getrennt werden.

Ebenso störend wirken Phenacetin und Antipyrin, da sie mit Thallium kompetitiv wirken und so die Extraktion des Thallium-Brillantgrün-Komplexes unterdrücken. Andererseits gelangten Phenacetin und Aspirin in die organische Phase und ergaben Absorptionskurven, die denen des Thallium-farbstoff-Komplexes ähnelten. Enthält der zu prüfende Harn diese Medikamente, so müssen sie vorher entfernt werden.

Eine Beeinträchtigung der Bestimmung durch Detergentien wurde ebenfalls beobachtet. Bei Versuchen mit Proben, die

Spuren schwefelhaltiger Detergentien enthielten zeigte es sich, daß sie auch hiermit Farbkomplexe bildeten, deren Absorptionsspektren dem des Thallium-Brillantgrün-Komplexes ähnlich waren. Die für die Versuche verwendeten Glasgefäße müssen deshalb sorgfältig gereinigt werden.

Der Bestimmung des Thalliums in organischen Material muß gewöhnlich ein Aufschluß vorausgehen. Die besten Ergebnisse wurden mit Salpetersäure - Perhydrol und Schwefelsäure - Perhydrol erzielt. Wichtig ist beim Aufschluß mit Salpetersäure die anschließende vollständige Oxydation mit Perhydrol in schwefelsaurer Lösung; dadurch soll die Bildung von Polynitroverbindungen, die die Thalliumbestimmung stören, vermieden werden.

C) Problemstellung

Unter Berücksichtigung der angegebenen Gesichtspunkte müßte die Bestimmung des Thalliums in menschlichen Organen und Körperflüssigkeiten mit Brillantgrün möglich sein, wenn der Thalliumgehalt nicht unter der Nachweisgrenze dieser Methode liegt.

Über das Veraschungsverfahren sind noch besondere Untersuchungen notwendig, da hierfür nur von Geilmann und Neeb (8), Kisser (10) und Pijck, Hoste und Gillis (17) Angaben vorliegen.

Unter Beachtung des eben Gesagten sollten die Untersuchungen in der folgenden Weise durchgeführt werden.

I. Wahl der geeigneten Schwefelsäurekonzentration

Zunächst muß die geeignete Schwefelsäurekonzentration für die Ausbildung des Thalliumbromid-Brillantgrün-Farbkomplexes gefunden werden. Nach Geilmann (7) ist für die Farbreaktion ein pH-Wert von 0,05 - 5 wichtig; ein geringerer Säuregrad würde die Reaktion sehr stören. Auch eine zu hohe Säurekonzentration könnte nachteilig sein (Mac Nulty und Woolard (13)).

II. Extraktion des Thalliumbromids durch Äther

Sodann mußte nach Klärung dieser Frage mit dem erarbeiteten Verfahren geprüft werden, in welcher Weise die Extraktion des Thalliumbromids durch Äther und die Weiterbehandlung des Extraktes zu erfolgen hatte.

III. Einfluß der Veraschung

Schließlich mußte nach Ausarbeitung dieses Arbeitsschrittes der Einfluß der Veraschung geprüft werden.

D) Eigene Versuche

I. Die kolorimetrische Bestimmung des Thalliums

Thallium-Stammlösung

Durch Lösen von 26,4 mg TlNO_3 pro anal. Merck in 100 ml bidestilliertem Wasser wurde eine Lösung von 200 $\mu\text{Tl/ml}$ als Stammlösung hergestellt. Durch Verdünnung dieser Stammlösung stellten wir stets eine frische Testlösung her.

1. Feststellung der geeigneten Konzentration an Schwefelsäure

Da nach Geilmann (7) die Reaktion von TlBr_4 mit Brilliantgrün vom pH-Wert abhängig ist, wurden nun, um die für die Versuche geeignete Säurekonzentration herauszufinden, Vorversuche mit

- a) 2 n H_2SO_4
- b) 6 n H_2SO_4
- c) 10 n H_2SO_4

durchgeführt.

In Anlehnung an die Versuche von Ariel und Bach (1) wurde eine Reihe von Leerversuchen sowohl mit thalliumfreien, wie auch mit thalliumhaltigen Lösungen vorgenommen.

a) Reagentien

Bromwasser: Durch Verdünnung von gesättigtem Bromwasser im Verhältnis 1 : 4 jedesmal frisch hergestellt.

Sulfosalicylsäure: 10 %ige Lösung in H_2O .

Benzol

Schwefelsäure: 2 n, 6 n, 10 n

Brillantgrün: 0,1 %ige Lösung in H_2O (im Dunkeln aufgehoben 1/2 Jahr haltbar).

Thallium-Testlösung: 2 γ Tl/ml durch Verdünnung der Stammlösung im Verhältnis 1 : 100.

b) Leerversuche

Arbeitsgang:

5 ml H_2O + 5 ml H_2SO_4 (2 n, 6 n oder 10 n) wurden in einen Scheidtrichter gegeben. Hierzu wurden einige Tropfen Bromwasser bis zur Gelbfärbung zugesetzt und das Ganze 1 min geschüttelt. Dann wurde 10 %ige Sulfosalicylsäure in Wasser tropfenweise bis zur Entfärbung zugegeben. Anschließend fügten wir 5 ml Benzol und 0,5 ml Brillantgrünlösung dazu, schüttelten gut durch, trennten die wässrige Phase ab, schüttelten diese nochmals mit 5 ml Benzol durch, vereinigten die beiden Benzolextrakte und füllten sie auf 10,0 ml mit Benzol auf. Sodann wurde

die Benzollösung in eine Küvette gegeben und in einem Zeiss-Spektralphotometer die Extinktion bei 635 nm festgestellt.

Die Verwendung von 2 n H_2SO_4 und 6 n H_2SO_4 erwies sich als ungeeignet, da sich hier schon im Leerwert eine Grünfärbung der Benzolschicht ergab.

Als geeignete Säurekonzentration stellte sich eine 5 n H_2SO_4 heraus (5 ml H_2O + 5 ml 10 n H_2SO_4), die während der ganzen folgenden Versuchsreihen verwendet wurde.

2. Aufstellung einer Eichkurve

Da die Kolorimetrie eine relative Analysenmethode ist, sind zur Auswertung der gemessenen Extinktionen Eichaufnahmen mit genau bekannten Mengen des zu bestimmenden Ions notwendig.

Arbeitsgang:

5 ml 10 n H_2SO_4 + 5 ml Thalliumlösung (enthaltend 10 - 2 γ Tl) wurden in einen 50 ml Scheidetrichter gegeben und mit Bromwasser bis zur Gelbfärbung versetzt. Anschließend wurde 2 min geschüttelt und dann tropfenweise 10 %ige Sulfosalicylsäure so lange zugegeben bis Entfärbung eintrat. Anschließend wurden 5 ml Benzol und 0,5 ml Brillantgrünlösung hinzugefügt. Die Lösung wurde 2 min gut durchgeschüttelt, 2 min zur Trennung der Phasen stehen gelassen, die wässrige Phase von der organischen getrennt und nochmals mit

Benzol durchgeschüttelt. Die Benzolextrakte wurden dann vereinigt, mit Benzol auf 10,0 aufgefüllt, 3 min zentrifugiert, abpipettiert und in die Küvetten gegeben.

Von jeder Lösung wurden die Extinktionen 3 mal hintereinander bei 635 nm abgelesen. Jeder Punkt wurde 3 mal gemessen und der Mittelwert in die Eichkurve eingetragen.

Es wurden zwei Eichkurven aufgestellt, eine für Messungen in einer 2 cm Küvette, eine zweite für Messungen in einer 5 cm Küvette.

Beide Eichkurven verliefen linear. Der Erfassungsbereich liegt bei Messungen in der 2 cm Küvette zwischen 1 - 10 μ Tl und bei Messungen in der 5 cm Küvette zwischen 0,2 - 3 μ Tl (Abb. 1 und 2).

In den Tabellen 1 und 2 sind die gemessenen Extinktionen angegeben.

Thallium vorgegeb. γ	Extinktion 2 cm Küvette γ	Mittelwert γ
1,0	0,08	0,06
1,0	0,04	
1,0	0,08	
2,0	0,12	0,14
2,0	0,14	
2,0	0,16	
3,0	0,24	0,24
3,0	0,26	
3,0	0,22	
4,0	0,34	0,33
4,0	0,34	
4,0	0,33	
5,0	0,46	0,42
5,0	0,44	
5,0	0,38	
6,0	0,56	0,52
6,0	0,52	
6,0	0,48	
7,0	0,6	0,58
7,0	0,58	
7,0	0,58	
8,0	0,68	0,70
8,0	0,7	
8,0	0,72	
9,0	0,78	0,74
9,0	0,76	
9,0	0,78	
10,0	0,86	0,87
10,0	0,88	
10,0	0,88	

Tabelle 1: Extinktionen einer reinen Thalliumlösung zur Aufstellung einer Eichkurve (2 cm Küv.)

Thallium vorgegeb. γ	Extinktion 5 cm Küvette γ	Mittelwert γ
0,2	0,03	0,03
0,2	0,03	
0,2	0,03	
0,4	0,07	0,07
0,4	0,07	
0,4	0,09	
0,6	0,11	0,11
0,6	0,12	
0,6	0,10	
0,8	0,13	0,15
0,8	0,16	
0,8	0,16	
1,0	0,19	0,19
1,0	0,2	
1,0	0,19	
1,2	0,26	0,26
1,2	0,26	
1,2	0,26	
1,4	0,28	0,31
1,4	0,32	
1,4	0,32	
1,6	0,32	0,34
1,6	0,36	
1,6	0,36	
1,8	0,38	0,38
1,8	0,38	
1,8	0,40	
2,0	0,45	0,43
2,0	0,43	
2,0	0,43	
2,2	0,45	0,46
2,2	0,48	
2,2	0,46	
2,4	0,50	0,51
2,4	0,52	
2,4	0,52	

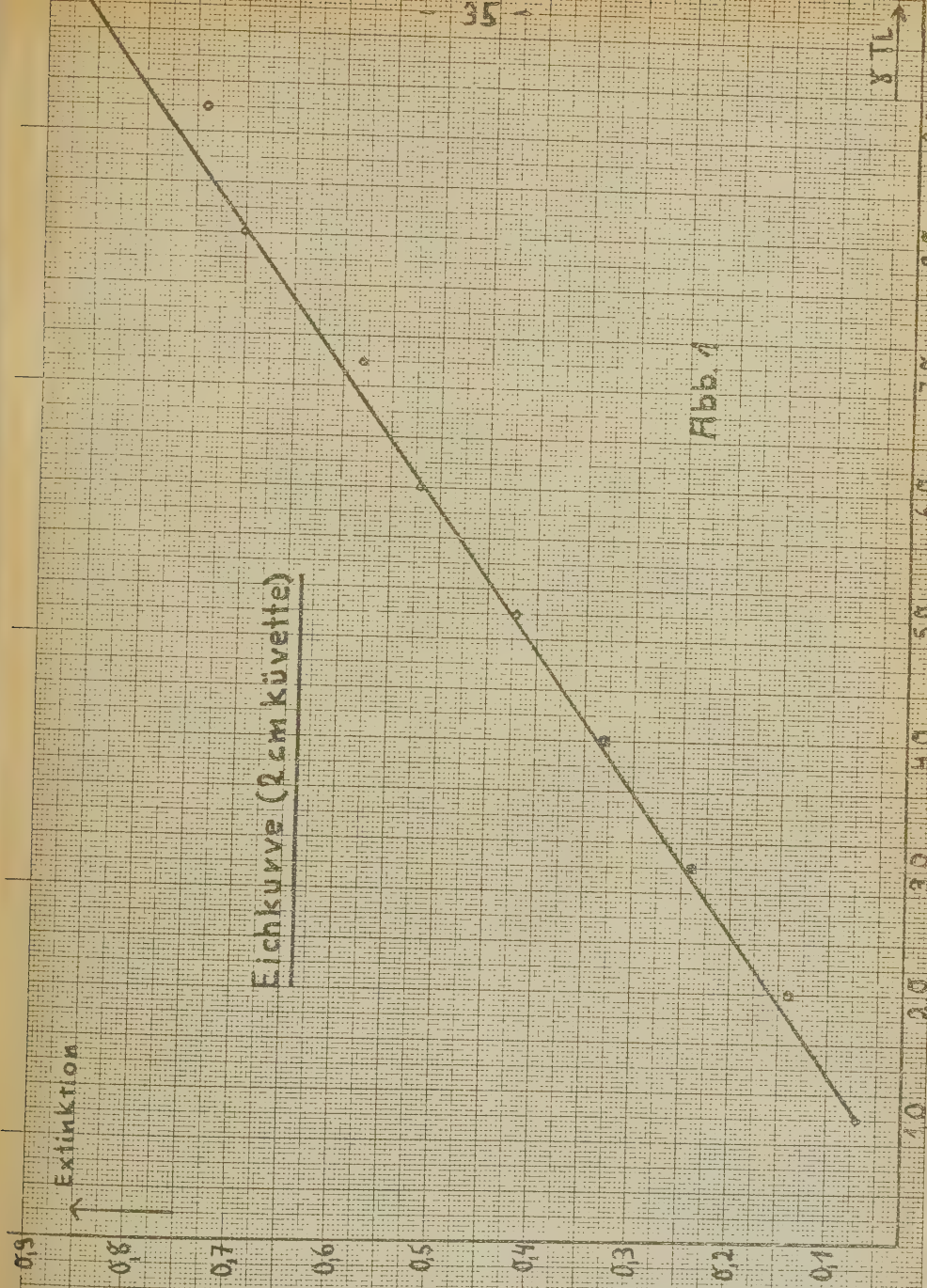
Thallium vorgegeb. τ	Extinktion 5 cm Küvette γ	Mittelwert $\bar{\gamma}$
2,6	0,56	0,54
2,6	0,56	
2,6	0,52	
2,8	0,69	0,62
2,8	0,62	
2,8	0,62	
3,0	0,68	0,67
3,0	0,68	
3,0	0,66	

Tabelle 2: Extinktionen einer reinen Thalliumlösung
zur Aufstellung einer Eichkurve (5 cm
Küv.)

Eichkurve (2 cm Küvette)

Abb. 1

Extinktion



Eichkurve (5 cm Küvette)

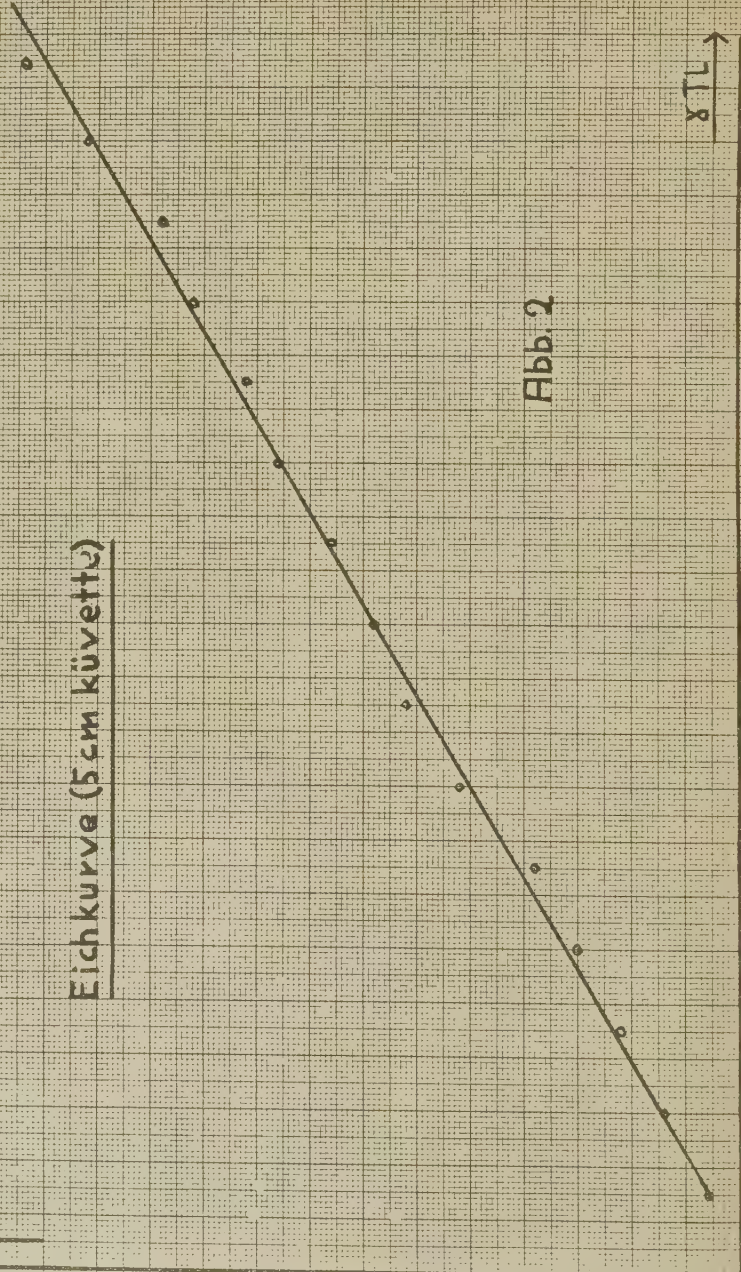
Extinktion

0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1

$\frac{\delta TL}{\delta L} \rightarrow$

0,2 0,4 0,6 0,8 1,0 1,2 1,4 1,6 1,8 2,0 2,2 2,4 2,6 2,8 3,0

Abb 2



II. Die Abtrennung des Thalliums durch Extraktion

Für die zu bestimmenden geringen Thalliummengen ist die Anwendbarkeit der Kolorimetrie wesentlich abhängig davon, eine Abtrennungsmethode zu finden, die das Thallium von allen störenden Elementen befreit und es anreichert.

Onishi (16) extrahiert Thallium-(I) aus alkalischer Lösung mit Dithizon in Chloroform in Gegenwart von Cyanid zur Trennung von anderen Elementen, obwohl die Thalliumausbeute bei einmaliger Extraktion nicht ganz quantitativ war. Hierbei werden Blei, Wismuth und Zinn-(II) mit extrahiert. Aus der Chloroformphase werden die Metalle mit verdünnter Salpetersäure reextrahiert.

Onishi (16) hält dieses Vorgehen für das beste, aber bekannter sind die Extraktion des Thallium-(III)-Chlorids mit Diäthyläther aus salzsaurer Lösung nach Wada und Ishii (21) und ebenso die Extraktion des Thallium-(III)-Chlorids mit Isopropyläther nach Lounamaa (12). Weitaus günstiger als die Extraktion des Thalliumchlorids, bei der eine Anzahl anderer Elemente das Thallium wenigstens teilweise begleiten, erscheint die Extraktion des Thallium-(III)-Bromids mit Diäthyläther.

Die Extraktion des Thalliums in bromwasserstoffsaurer Lösung ist nach Bock (2) u. a. über einen weiten Aciditätsbereich quantitativ möglich. Nach Bretschneider (3) wird in schwach bromwasserstoffsauren Lösungen nur das Thallium vollständig extrahiert, so daß man auf diese

Weise eine weitgehende Abtrennung erreicht.

Von den vielen bekannten Extraktionsmethoden wird auch von Geilmann und Neeb (8) für eine schnelle und weitgehende Trennung die Extraktion des Thallium-Bromids mit Diäthyläther als die geeignetste angegeben. Sie verläuft bereits in schwach saurer Lösung für Thallium quantitativ, während andere Elemente in erst wesentlich stärkerer saurer Lösung vom Äther aufgenommen werden, so daß eine weitgehende Trennung möglich ist. Bereits aus Lösungen, die in Bezug auf freien Bromwasserstoff 0,5 n sind, wird Thallium-(III)-Bromid vollständig aufgenommen; besser und schneller erfolgt die Extraktion jedoch aus 1,0 - 1,5 n Lösungen. Extrahiert werden nur Thallium-(III)-Halogenide, die durch Zusatz von etwas freiem Brom leicht zu erhalten sind, wobei zu beachten ist, daß die zu extrahierende Lösung auch nach dem Ausschütteln durch den Geruch und die gelbliche Färbung erkennbares freies Brom enthalten muß.

In der vorliegenden Arbeit wurde aufgrund dieser Angaben zur Isolierung und Anreicherung des Thalliums die Extraktion des Thalliumbromids mit Diäthyläther angewandt.

Nach den Versuchen von Neeb (14) ist die Extraktion des Thalliums in bromwasserstoffsaurer Lösung bei Aciditäten zwischen 0,5 und 3,0 n quantitativ durchführbar. Die Acidität unserer Lösungen lag immer in diesem Bereich.

Weiterhin war die Frage zu klären, welche Art und

Weise die geeignetste sei, um ohne wesentliche Verluste das Thallium aus dem Äther abzutrennen.

Wir gingen zunächst von reinen Thallium-Lösungen aus. Es wurde geprüft, ob hieraus in dem gewählten Mengenbereich Thallium quantitativ zu erfassen ist.

a) Abtrennung durch offenes Verdampfen

Reagentien:

Thalliumausgangslösung: enthaltend 2 γ Tl/ml (1 : 100 verdünnte Stammlösung)

Bromwasser: gesättigtes Bromwasser 1 : 4 verdünnt.

1 n Bromwasserstoffsäure

Diäthyläther

10 n H₂SO₄

Arbeitsgang:

In einen Scheidetrichter wurde nach Zugabe von 20 - 30 ml 1 n HBr zu 5 ml wässriger Thalliumlösung, enthaltend 2 - 10 γ Tl, so viel 1 : 4 verdünntes Bromwasser zugegeben, bis eine Gelbfärbung eintrat. Sodann wurde mit 40 ml Äther dreimal extrahiert, wobei darauf geachtet wurde, daß der frisch destillierte Äther vor Gebrauch durch Schütteln mit Bromwasser von etwas stärkerer Konzentration als die zu extra-

hierende Lösung aufwies, ins Gleichgewicht gebracht wurde, um eine Verarmung der zu extrahierenden Lösung an freiem Brom zu verhüten.

Zunächst wurde nun die ätherische Lösung vorsichtig in einem hohen Quarzbecherglas auf dem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand wurde mit 5 ml H_2O und 5 ml 10 n H_2SO_4 aufgenommen und der Thalliumgehalt durch Reaktion mit Brillantgrün im Zeiss-Spektrophotometer in der auf S. 31 beschriebenen Weise bei 635 nm bestimmt.

Es zeigten sich bei diesem Vorgehen, wie aus Tabelle 3 zu sehen ist, erhebliche Thalliumverluste, die etwa 15 - 70 % der eingesetzten Menge ausmachten.

vorgegeb.	gefunden	Verlust	Fehler
γ	γ	γ	%
10,0	8,0	2,0	20
10,0	8,5	1,5	15
10,0	8,0	2,0	20
8,0	6,4	1,6	20
8,0	6,0	2,0	25
8,0	5,5	2,5	31,25
6,0	4,5	1,5	25
6,0	3,5	2,5	41,66
6,0	3,5	2,5	41,66
4,0	1,8	2,2	55
4,0	2,3	1,6	40
4,0	2,1	1,9	47,5
2,0	1,0	1,0	50
2,0	0,8	1,2	60
2,0	0,5	1,5	75

Tabelle 3: Beleganalysen zur Extraktion kleiner Thalliummengen mit Äther und Abtrennung des Äthers durch Verdampfen im offenen Becherglas

Wir setzten daraufhin eine neue Versuchsreihe an mit höheren Thalliummengen (10 - 100 γ Tl), die zunächst in der gleichen Weise durchgeführt wurde.

Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand mit jeweils so viel 10 n H_2SO_4 und H_2O aufgenommen,

daß die zu erwartende Thalliumkonzentration 1 μ g/ml betrug. Von dieser Lösung wurden immer 10 ml zur kolorimetrischen Thalliumbestimmung verwendet und die gefundene Thalliummenge auf die Gesamtlösung umgerechnet.

Beispiel: Bei Vorgabe von 20 μ g Tl wurde nach dem Verdampfen mit 10 ml H_2O und 10 ml 10 n H_2SO_4 aufgenommen.

Wir blieben damit möglichst im Extinktionsbereich von 0,1 - 0,8, da in diesem Bereich genauere Ergebnisse zu erwarten sind.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 wiedergegeben. Daraus ist zu ersehen, daß die Thalliumverluste bei Einsatz größerer Mengen zwar geringer, aber immer noch beträchtlich sind (etwa 15 - 30 %).

Ausgangslös. vorgegeb.	gefunden	Verlust	Fehler	Fehler % Mittelw.
γ	γ	γ	%	
10,0	8,2	1,8	18	18
10,0	8,2	1,8	18	
10,0	8,2	1,8	18	
20,0	16,8	3,2	16	15,3
20,0	17,2	2,8	14	
20,0	16,8	3,2	16	
30,0	23,1	6,9	23	27
30,0	21,6	8,4	28	
30,0	21,0	9,0	30	
50,0	37,0	13,0	26	25
50,0	37,0	13,0	26	
50,0	38,5	11,5	23	
80,0	57,6	22,4	28	27,7
80,0	61,6	18,4	23	
80,0	54,4	25,6	32	
100,0	70,0	30,0	30	27,7
100,0	77,0	23,0	23	
100,0	70,0	30,0	30	

Tabelle 4: Beleganalysen zur Extraktion hoher Thallium-
mengen mit Äther und Abtrennung des Äthers
durch offenes Verdampfen

Da sich das Verfahren des Verdampfens in offenen Ge-
fäßen auf dem Wasserbad zur Abtrennung des Äthers
vom Thallium aufgrund verhältnismäßig hoher Thallium-

verluste als ungeeignet erwies, prüften wir eine andere Möglichkeit der Abtrennung, nämlich

b) die Abtrennung durch Destillation

Schon Geilmann und Neeb (8) empfehlen sie zum sicheren Vermeiden von Thalliumverlusten.

Arbeitsvorgang:

Durch Verdünnung der Stammlösung ($200 \gamma \text{Tl/ml}$) erhielten wir eine für unsere Versuchsreihe angewandte Testlösung von $20 \gamma \text{Tl/ml}$. Von dieser Lösung wurden jeweils 5,0; 4,0, 2,5; 1,5; 1,0 und 0,5 ml, enthaltend also 10 - $100 \gamma \text{Tl/ml}$ in einen Scheidetrichter gegeben, in der bereits beschriebenen Weise mit Äther extrahiert und anschließend zur Abtrennung des Äthers destilliert.

Der Rückstand wurde dann mit jeweils so viel 10 n H_2SO_4 und H_2O aufgenommen, daß die zu erwartende Thalliumkonzentration $1 \gamma/\text{ml}$ betrug. Davon wurden nun immer 10 ml zur kolorimetrischen Thalliumbestimmung verwendet und die gefundene Thalliummenge auf die Gesamtlösung umgerechnet. Die Messung erfolgte in einer 2 cm Küvette, die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Ausgangslös. vorgegeb.	gefunden	Abweichung		Fehler
g	g	g	g	%
10,0	10,0	±	0	± 0
10,0	10,0	±	0	± 0
10,0	10,0	±	0	± 0
20,0	20,4	+	0,4	+ 2
20,0	20,0	±	0	± 0
20,0	20,0	±	0	± 0
30,0	30,9	+	0,9	+ 3
30,0	30,6	+	0,6	+ 2
30,0	29,7	-	0,3	- 1
50,0	51,0	+	1,0	+ 2
50,0	50,5	+	0,5	+ 1
50,0	50,0	±	0	± 0
80,0	81,6	+	1,6	+ 2
80,0	80,0	±	0	± 0
80,0	80,0	±	0	± 0
100,0	102,0	+	2,0	+ 2
100,0	102,0	+	2,0	+ 2
100,0	100,0	±	0	± 0

Tabelle 5: Beleganalysen zur Extraktion hoher Thallium-
mengen mit Äther und Abtrennung des Äthers
durch Destillation

Zur Sicherung dieser Ergebnisse setzten wir anschließend
noch eine Versuchsreihe mit geringeren Thalliummengen an:

Arbeitsgang:

In einen Scheidetrichter wurden jeweils 0,5; 0,4; 0,3; 0,2 und 0,1 ml einer 1 : 100 verdünnten Thalliumlösung (2 γ Tl/ml) enthaltend also 1 - 0,1 γ Tl gegeben, mit Wasser auf 5 ml aufgefüllt und in der bereits geschilderten Weise mit Äther extrahiert. Dann wurde die Lösung in einen Destillationskolben mit angeschlossenem Liebig-Kühler gebracht und der Äther auf dem Wasserbad unter Wasserkühlung langsam abdestilliert.

Der in dem Destillationskolben verbleibende Rückstand wurde mit jeweils 5 ml H_2O und 5 ml 10 n H_2SO_4 aufgenommen und der Thalliumgehalt durch Reaktion mit Brillantgrün kolorimetrisch bestimmt. Da es sich um geringe Thalliummengen handelte, benützten wir die 5 cm Kivette und die entsprechende Eichkurve.

Wie die in der Tabelle 6 eingetragenen Werte zeigen sind die Abweichungen zwar größer, bringen aber für die geringen eingesetzten Mengen noch befriedigende Ergebnisse.

Vorgegeb. %	gefunden %	Abweichung %	Fehler %	Fehler % Mittelw.
1,0	0,9	- 0,1	- 10	
1,0	1,2	+ 0,2	+ 20	+ 3,3
1,0	1,0	± 0	± 0	
0,8	0,7	- 0,1	- 12,5	
0,8	1,0	+ 0,2	+ 25	0
0,8	0,7	- 0,1	- 12,5	
0,6	0,6	± 0	± 0	
0,6	0,9	+ 0,3	+ 50	+ 5,6
0,6	0,5	- 0,1	- 16,67	
0,6	0,5	- 0,1	- 16,67	
0,4	0,3	- 0,1	- 25	
0,4	0,4	± 0	± 0	- 8
0,4	0,4	± 0	± 0	
0,2	0,3	+ 0,1	+ 50	
0,2	0,2	± 0	± 0	0
0,2	0,2	± 0	± 0	
0,2	0,1	- 0,1	- 50	

Tabelle 6: Beleganalysen zur Extraktion geringer Thalliummengen mit Äther und Abtrennung des Äthers durch Destillation

Die Abtrennung des Äthers durch Destillation erweist sich sowohl bei Lösungen mit geringen Thalliummengen (1,0 - 0,2 % Tl/ml), als auch bei Lösungen mit höheren Thalliummengen (10 - 100 % Tl/ml) als

die für unsere Arbeit geeignete Methode. Es wurden mit diesem Verfahren Thalliumverluste bei der Abtrennung des Äthers weitgehend vermieden.

III. Die Veraschung

1. Trockene Veraschung

Zur Untersuchung von organischem Material wie z. B. Harn, Organen und Haaren auf Thallium ist nach Geilmann und Neeb (8) die trockene Veraschung auch bei niedriger Temperatur (450°) nicht geeignet, da immer beträchtliche Thalliumverluste möglich sind.

Das entspricht Untersuchungsergebnissen von Pijck, Hoste und Gillis (17) 1958. Diese Autoren befassen sich in ihrer Arbeit speziell mit den zwei bekanntesten Veraschungsverfahren, der trockenen und der nassen Veraschung. Sie führten die trockene Veraschung bei Temperaturen von 400° C, 500° C, 700° C und 900° C durch und zwar mit folgenden radioaktiven Spurenelementen von hoher spezifischer Aktivität: V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Sb, Au, Hg und Pb. Es zeigte sich, daß bei der trockenen Veraschung, selbst wenn die Temperatur nicht höher als 400° C war, beachtliche Verluste zu beobachten waren und zwar von Ag, As, Au, Fe, Hg und Sb. Bei Temperaturen über 700° C konnte keines der erwähnten Elemente quantitativ wieder erfaßt werden.

Mit der Veraschung von thalliumhaltigem Material

hat sich speziell Kisser (10) beschäftigt. Auch er berichtet von hohen Verlusten an Thallium bei der trockenen Veraschung von organischem Material. In einer Reihe von Versuchen mit 100 ml Harn, dem 5 ng Thallium beigegeben wurden, konnten nach dem Eindampfen und trockener Veraschung bei 450°C in der erhaltenen Asche nur noch 2 - 2,5 ng Thallium gefunden werden. Dies bedeutet einen Verlust von 50 - 60 %.

2. Nasse Veraschung

Zu den allgemein bekannten und im Hoppe-Seyler-Tierfelder (9) empfohlenen Methoden gehören:

- a) Die nasse Veraschung mit Perchlor- und Salpetersäure.
- b) Die nasse Veraschung mit Salpeter-, Perchlor- und Schwefelsäure.
- c) Die nasse Veraschung mit Salpetersäure und Perhydrol.
- d) Die nasse Veraschung mit Schwefelsäure und Perhydrol.

Pijck, Hoste und Gillis (17) verwendeten für die nasse Veraschung ein Gemisch von Salpeter-, Perchlor- und Schwefelsäure.

Bei Anwendung von Schwefelsäure allein benötigt man große Mengen, die dann evtl. durch Neutralisation

oder Verdampfen wieder entfernt werden müssen; ein Zusatz von H_2O_2 verkürzt den Aufschlußprozeß. Diese Methode wird aber gewöhnlich nur bei der Bestimmung von Stickstoff nach Kjeldahl angewendet. Der Aufschluß mit Salpetersäure ist nur quantitativ bei hohem Druck möglich, der Zusatz von H_2O_2 erhöht ebenso das Oxydationsvermögen der Säure.

Sehr viel angewendet wird ein Gemisch aus HNO_3 und H_2SO_4 , obwohl die Zerstörung auch hier manchmal unvollständig ist und sich Stickstoffderivate bilden können. Andererseits kann bei dieser Methode die erforderliche Menge an H_2SO_4 beträchtlich reduziert und HNO_3 durch Verdampfen leicht entfernt werden.

Die Verfasser gaben einem Gemisch von $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ und H_2SO_4 den Vorzug.

Bei der Bestimmung des Thalliums mit Brillantgrün ist aber nach Geilmann (7) nasse Veraschung mit Perchlorsäure nicht geeignet, da die ClO_4^- -Ionen mit Brillantgrün einen blauen Farbkomplex bildet, der gleichfalls benzollöslich ist und damit ein erhöhter Thalliumgehalt vorgetäuscht wird.

Es zeigte sich, daß im Gegensatz zur trockenen Veraschung die nasse Veraschung für alle Elemente mit Ausnahme von As, Au, Fe, Hg und Sb, die wie ihre Chloride leicht flüchtig sind, ohne Verlust

möglich ist. Die quantitative Bestimmung der mit dieser Methode nicht erfaßten, leicht flüchtigen Elemente kann aber auch mit dieser Methode erreicht werden, wenn ein Rückfluß-Kondensator verwendet wird.

Die besten Ergebnisse zum Aufschluß organischer Substanzen erzielte Kisser (10) mit Salpetersäure-Perhydrol und Schwefelsäure-Perhydrol.

Arbeitsweise:

Eine entsprechende Menge des Untersuchungsmaterials wird mit der gleichen Gewichtsmenge konz. Salpetersäure versetzt und gekocht. Der klaren Lösung wird dann so lange Perhydrol zugegeben, bis die Flüssigkeit nahezu farblos ist. Nach Einengung der Aufschlußlösung und Überführung in einen Quarzkolben wird der Rest der organischen Substanzen durch Abrauchen mit H_2SO_4 unter Zusatz von Perhydrol zerstört. Nach beendeter Oxydation darf sich die Schwefelsäure nicht mehr dunkel färben.

Wichtig ist die vollständige Oxydation mit Perhydrol in schwefelsaurer Lösung im Anschluß an den Salpetersäureaufschluß, denn durch die Einwirkung konz. Salpetersäure auf organische Substanzen, besonders Organe und Harn, entstehen immer geringe Mengen sauer reagierender, aromatischer Polynitroverbindungen, die durch Salpetersäure-Perhydrol nur sehr langsam zerstört werden. Sie bilden mit Rhodamin B auch benzollösliche, fluoreszierende Komplexe, die einen beträchtlichen Thallium-

gehalt vortäuschen können.

Um eine vollständige Oxydation zu erreichen, was an der Farblosigkeit des Oxydationsmittels zu erkennen ist, empfiehlt Onishi (16) das wiederholte Abrauchen mit 20 mg Ammonium-Persulfat.

Zur Bestimmung des Thalliums in organischen Substanzen ist die Veraschung mit Schwefelsäure und Parhydrol, wie sie Neeb (14) vorschlägt, wohl die geeignetste, da Schwefelsäure keine ungünstige Einwirkung auf die nachfolgende Extraktion und Bestimmung des Thalliums hat.

Dieses Verfahren wurde auch in die er Arbeit angewendet.

3. Thalliumverluste beim Abrauchen mit konzentrierter H_2SO_4 und H_2O_2

Durch eine Versuchsreihe mit 20 ml Normalharn, dem jeweils 2 γ Tl beigegeben wurden und der mit H_2SO_4 - H_2O_2 feucht in einem Quarzbecherglas verascht und dann zur Trockene gebracht wurde, prüften wir, ob dieser einfache Weg für die nachfolgende Bestimmung kleiner Thalliummengen gangbar ist.

Reagentien:

Normalharn: thalliumfrei

Thalliumtestlösung: enthaltend 2 γ Tl/ml

Konz. H_2SO_4

H_2O_2

Arbeitsgang:

20 ml thalliumfreier Normalharn wurde mit 1 ml der 1 : 100 verdünnten Thalliumlösung (enthaltend 2 γ Tl/ml) versetzt, mit 5 ml konz. H_2SO_4 und 8 ml H_2O_2 zur Trockene gebracht. Der Rückstand wurde mit 10 ml 5 n Schwefelsäure aufgenommen und in dieser Lösung das Tl bestimmt.

Die Ergebnisse sind aus Tabelle 7 zu ersehen.

Versuch Nr.	zugegeb. γ	gefunden γ	Verlust γ
1	2,0	1,1	- 0,9
2	2,0	1,4	- 0,6
3	2,0	0,7	- 1,3
4	2,0	0,2	- 1,8
5	2,0	0,6	- 1,4
6	2,0	1,2	- 0,8

Tabelle 7: Thalliumbestimmung nach Aufschluß

Für das leicht flüchtige Thallium in geringen Mengen erscheint also das trockene Veraschen nicht geeignet.

Zur Vermeidung von Thalliumverlusten veraschen

wir nun zunächst größere Thalliummengen (10 - 100 μ) feucht mit H_2SO_4 - H_2O_2 in einem Kjeldahlkolben aus Quarz, wobei jeweils nur so lange erhitzt wurde, bis die ersten weißen Schwefelsäure-Nebel sichtbar wurden.

Reagentien:

Thallium-Testlösung: Verdünnung 1 : 10 der Stammlösung (200 μ Tl/ml), enthaltend 20 μ Tl/ml

Konz. H_2SO_4 .

Perhydrol

10 n H_2SO_4

Arbeitsgang:

Durch Verdünnung der Stammlösung (200 μ Tl/ml) erhielten wir eine für unsere Versuche angewandte Testlösung von 20 μ Tl/ml. Von dieser wurden zur Aufstellung einer Versuchsreihe jeweils 3,0; 4,0; 2,5; 1,5; 1,0 und 0,5 ml (10 - 100 μ Tl/ml) entnommen, diese in einen Quarz-Kjeldahlkolben mit einem Fassungsvermögen von 50 ml überführt und wenige Tropfen H_2SO_4 (konz.) dazu gegeben. Nun wurde so lange erhitzt, bis eben weißen Nebel auftraten, abgekühlt, 2 - 3 mal Perhydrol dazu gegeben, nochmals erhitzt und der Flaschenhals wiederholt mit H_2O sorgfältig abgespült. (Es kann sich dort H_2O_2 hin kondensiert haben, das später die

Bestimmung stören würde). Nun wurde nochmals abgeraucht bis eben weiße Nebel auftraten und dann die Lösung zum Abkühlen stehen gelassen.

Der Rückstand wurde mit jeweils so viel H_2O und 10 n H_2SO_4 im Verhältnis 1 : 1 aufgenommen, daß die zu erwartende Thalliumkonzentration 1 μ /ml betrug. Davon verwendeten wir 10 ml direkt ohne vorherige Extraktion und Destillation zur kolorimetrischen Thalliumbestimmung in der üblichen Weise; die gefundene Thalliummenge wurde auf die Gesamtlösung umgerechnet. Die Messung erfolgte in einer 2 cm Küvette.

In Tabelle 8 sind die Ergebnisse zusammengefaßt. Es zeigte sich, daß bei größeren Thalliummengen (10 - 100 μ) die beschriebene Behandlung mit konz. H_2SO_4 und H_2O_2 nicht zu Verlusten führte.

Ausgangslös. vorgegeb. γ	gefunden γ	Abweichung γ	Fehler %
10,0	9,8	- 0,2	- 2
10,0	10,0	$\pm$ 0	$\pm$ 0
10,0	10,2	+ 0,2	+ 2
20,0	20,0	$\pm$ 0	$\pm$ 0
20,0	20,0	$\pm$ 0	$\pm$ 0
20,0	20,0	$\pm$ 0	$\pm$ 0
30,0	31,2	+ 1,2	+ 4
30,0	30,6	+ 0,6	+ 2
30,0	29,7	- 0,3	- 1
50,0	52,0	+ 2,0	+ 4
50,0	51,0	+ 1,0	+ 2
50,0	51,0	+ 1,0	+ 2
80,0	74,4	- 5,6	- 7
80,0	80,0	$\pm$ 0	$\pm$ 0
80,0	81,6	+ 1,6	+ 2
100,0	100,0	$\pm$ 0	$\pm$ 0
100,0	102,0	+ 2,0	+ 2
100,0	97,0	- 3,0	- 3

Tabelle 8: Beleganalysen zum Abrauchen reiner
Thalliumlösungen mit hohem Thallium-
gehalt

Um zu prüfen, ob dies auch für kleinere Thallium-
mengen gilt, setzten wir noch 2 weitere Versuchs-
reihen mit kleineren Thalliummengen an.

Durch Verdünnung der Stammlösung (200 γ Tl/ml)

erhielten wir eine Testlösung von 2 γ Tl/ml, von der für die

Versuchsreihe 1

jeweils 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 und 4,5 ml (1 - 9 γ Tl) für die

Versuchsreihe 2

0,5; 0,4; 0,3; 0,2 und 0,1 ml (1 - 0,2 γ Tl) entnommen wurden.

Arbeitsgang:

Der Arbeitsgang war für beide Versuchsreihen der gleiche.

Die jeweils entnommene Thalliumlösung wurde dem Aufschlußverfahren mit konz. H_2SO_4 und H_2O_2 unterworfen, der Rückstand mit 5 ml H_2O und 5 ml 10 n H_2SO_4 aufgenommen und ohne Extraktion mit Äther zur kolorimetrischen Bestimmung in der bereits beschriebenen Weise vorbereitet. Gemessen wurde er bei der

Versuchsreihe 1 mit der 2 cm Küvette, bei der

Versuchsreihe 2 mit der 5 cm Küvette.

Die Tabellen 9 und 10 geben die Ergebnisse wieder.

Vorgegeb.	gefunden	Abweichung	Fehler
γ	γ	γ	%
2,0	1,9	- 0,1	- 5
2,0	2,2	+ 0,2	+ 10
2,0	2,0	$\pm$ 0	$\pm$ 0
4,0	4,8	+ 0,8	+ 220
4,0	4,2	+ 0,2	+ 5
4,0	3,8	- 0,2	- 5
6,0	7,8	+ 1,8	+ 30
6,0	7,0	+ 1,0	+ 16,67
6,0	6,8	+ 0,8	+ 13,33
6,0	5,8	- 0,2	3,33
8,0	8,2	+ 0,2	+ 2,5
8,0	7,9	- 0,1	- 1,25
8,0	9,7	+ 1,7	+ 21,25
9,0	10,0	+ 1,0	+ 11,11
9,0	10,2	+ 1,2	+ 2,22
9,0	9,0	$\pm$ 0	$\pm$ 0

Tabelle 9: Bestimmung von 2,0 - 9,0 γ Thallium in
reinen Thalliumlösungen nach Aufschluß

Vorgegeb.	gefunden	Abweichung		Fehler	
γ	γ		γ		%
1,0	0,9	-	0,1	-	10
1,0	0,8	-	0,2	-	20
1,0	1,1	+	0,1	+	10
0,8	0,5	-	0,3	-	37,5
0,8	0,7	-	0,1	-	12,5
0,8	1,1	+	0,3	+	37,5
0,6	0,8	+	0,2	+	33,33
0,6	0,6	$\pm$	0	$\pm$	0
0,6	0,2	-	0,4	-	66,67
0,4	0,3	-	0,1	-	25
0,4	0,3	-	0,1	-	25
0,4	0,4	$\pm$	0	$\pm$	0
0,2	0,1	-	0,1	-	45
0,2	0,3	+	0,1	+	50
0,2	0,1	-	0,1	-	35

Tabelle 10: Bestimmung von 0,2 - 1,0 γ Thallium in reinen Thalliumlösungen nach Aufschluß

Ergebnis: Es zeigte sich, daß beim Aufschluß mit konz. H_2SO_4 und H_2O_2 in einem Kjeldahlkolben unter sorgfältiger Vermeidung des Abdampfens größerer Schwefelsäuremengen bei Einsatz von 0,2 - 9 γ Thallium die Thalliumverluste und die Fehlerbreite in tragbaren Grenzen liegen.

Da die Voruntersuchungen zur Extraktion, Destillation

und Veraschung befriedigende Ergebnisse brachten, wurde nun auf die Anwendung dieser Methoden zur Bestimmung des Thalliums in organischem Material übergegangen.

IV. Versuche zur Bestimmung von Thallium in Gegenwart von organischem Material

Versuchsreihe 1

Niere

Verwendet wurde die Niere eines durch Erschießen verstorbenen 60 jährigen Mannes (S/Nr. 96/63; Nr. 1485).

Hiervon wurden 5 g mit der Schere zerkleinert, in einen Quarzkolben gegeben, mit 5 n konz. H_2SO_4 und 5 ml H_2O_2 übergossen und ca. 1 - 1 1/2 Stunden im Sandbad erhitzt. Der Ansatz wurde anschließend 24 Stunden stehen gelassen. Dann wurde erneut Perhydrol hinzugegeben und so lange erhitzt, bis eben weiße Nebel auftraten. Die Perhydrolzugabe wurde so oft wiederholt, bis die Flüssigkeit nahezu farblos war. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung in einen Scheidetrichter überführt und der Quarzkolben sorgfältig mit wenig H_2O ausgespült. Nach Zugabe von 20 ml 1 n HBr und wenigen Tropfen gesättigten Bromwassers wurde 3 mal mit 40 ml Äther extrahiert. Nach der in üblicher Weise vorgenommenen Abdestillation des Äthers wurde der Rückstand mit 5 ml H_2O und 5 ml 10 n H_2SO_4 aufgenommen

und zur kolorimetrischen Thallium-Bestimmung
vorbereitet.

Ergebnis:

Die Veraschung der organischen Substanz stellte sich als sehr schwierig heraus. Die zur kolorimetrischen Bestimmung unbedingt erforderliche Farblosigkeit der Lösung war bei 9 von insgesamt 20 Versuchen trotz vorsichtigen Vorgehens bei der Veraschung nicht zu erreichen (Versuch Nr. 3, 8, 9, 10, 12, 13, 16, 17, 19). Die Lösung blieb trotz mehrmaliger Zugabe kleiner Perhydrolmengen unter Erhitzen dunkel oder fahlgelb und ihre Farbe schlug wieder in Dunkel zurück oder sie blieb tief gelb.

Bei den Versuchen, die mit ">3,0" in die 3. Rubrik der Tabelle 11 eingetragen sind (Versuch Nr. 5, 6, 18 und 20) zeigte sich eine weitere Schwierigkeit: wohl wurde bei der Veraschung eine bleibende Hell- bis Fahlgelbfärbung erzielt, die gemessenen Extinktionen bei der kolorimetrischen Messung jedoch waren so hoch, daß die Tl-Werte nicht mehr auf der Eichkurve abzulesen waren.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengefaßt.

Versuch Nr.	gemessene Extinkt. (5 cm Küv.)	entspräche γ Tl
1	0,27	1,3
2	0,39	1,8
3	-	-
4	0,25	1,2
5	2,0	3,0
6	1,0	3,0
7	0,28	1,4
8	-	-
9	-	-
10	-	-
11	0,26	1,2
12	-	-
13	-	-
14	0,24	1,1
15	0,34	1,6
16	-	-
17	-	-
18	0,9	3,0
19	-	-
20	2,0	3,0

Tabelle 11: Bestimmung des Thalliums in organischem Material nach Veraschung und Extraktion

Nach den in Tabelle 11 dargestellten Ergebnissen könnte man zu dem Schluß gelangen, daß in den Versuchen Nr. 5, 6, 18 und 20 unzureichend verascht wurde, was bei der Farbreaktion zu zu hohen Extinktionen führte. Berücksichtigt man weiter

nicht die Versuche Nr. 3, 8, 9, 10, 12, 13, 16, 17 und 19, in denen bei der Veraschung keine farblose Lösung erreicht wurde, so verbleiben für die Auswertung die Versuche Nr. 1, 2, 4, 7, 11, 14 und 15, aus denen sich ein mittlerer Thalliumgehalt der Niere von $1,4 \gamma$ in $5 \text{ g} = 28 \%$ ergäbe.

Um die Richtigkeit eines solchen Ergebnisses zu prüfen, wurde die sog. "Zumischmethode" angewandt. Hierbei müßte bei Aufarbeitung von je 5 g der gleichen Niere unter Zusatz von $a/\gamma \text{ Tl}$ schließlich $a + 1,4$ Thallium gefunden werden. Für a wählten wir den Wert 2 .

Arbeitsvorgang:

5 g Niere wurden in einem Quarzkolben mit $2 \gamma \text{ Tl}$ in $1 \text{ ml H}_2\text{O}$ versetzt, mit einer Mischung gleicher Teile konz. H_2SO_4 und H_2O_2 übergossen, im Sandbad erhitzt und 24 Stunden stehen gelassen. Nach mehrmaligem Erhitzen und Zugabe von H_2O_2 bis eben weiße Nebel entweichen, ließen wir die schwach gelbe bis farblose Lösung abkühlen. Nach Überführen des Rückstandes in einen Scheidetrichter und sorgfältigem Ausspülen des Quarzkolbens mit H_2O wurde wie üblich mit Äther extrahiert, der Äther destilliert und im Rückstand in der üblichen Weise Tl kolorimetrisch bestimmt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefaßt.

Versuch Nr.	Extinktion 5 cm Küvette	entsprache
	γ	γ
1	-	-
2	-	-
3	1,8	> 3,0
4	0,1	0,5
5	2,0	> 3,0
6	1,2	> 3,0

Tabelle 12: Bestimmung des Thalliums in organischem Material nach der sog. "Zumischmethode"

Die neuerlichen in Tabelle 12 angegebenen Versuche ergeben, daß der nach Tabelle 11 für möglich erachtete Thalliumgehalt der Niere von durchschnittlich 1,4 μ /5 g wohl ein rein zufälliges Ergebnis war. Dieser Wert war durch die "Zumischmethode" nicht zu sichern. Vielmehr zeigten die letzten Versuche ganz klar, daß je nach dem Veraschungsgrad, selbst bei weitgehend hell gewordenen Veraschungslösungen diese noch Verbindungen enthalten, die in der Lage sind, mit Brillantgrün benzollösliche Farbkomplexe zu liefern und die außerdem mit Äther im sauren Milieu extrahierbar sind. Von ähnlichen Beobachtungen bei der Veraschung von organischen Substanzen mit Salpetersäure-Perhydrol berichtet Kisser 1962 (10).

Nach den durchgeführten Untersuchungen erscheint es bedenklich, geringe Thalliummengen in Organen nach

Veraschung durch eine Farbreaktion mit Brillantgrün bestimmen zu wollen. Es wäre jedoch möglich, daß das Bestimmungsverfahren auf weniger organisches Material enthaltende Körperflüssigkeiten wie z. B. Harn anwendbar wäre.

Deshalb wurden weitere Versuche mit Harnen durchgeführt.

Hierzu verwendeten wir zunächst den Harn eines Patienten mit einer Thalliumvergiftung (Harn Nr. 18) mit einem polarographisch bestimmten Thalliumgehalt von $0,5 \text{ mg/l} = 0,5 \text{ } \mu\text{g/ml}$.

Dieser Harn wurde mit thalliumfreiem Harn so weit verdünnt, daß das Ergebnis im Ablesebereich unserer Eichkurve zu erwarten war.

Versuchsreihe 2

- a) Harn Nr. 18
- b) Normalharn

Ausführung:

4 ml Harn Nr. 18 und 16 ml Normalharn, enthaltend insgesamt $2 \text{ } \mu\text{g Tl}$, wurden wie auf Seite 60 beschrieben verascht; war nach Abdestillation des Äthers der Rückstand noch dunkel gefärbt, so wurde nochmals bis zur Farblosigkeit verascht und die Lösung dann erneut extrahiert. Der Thalliumgehalt wurde kolorimetrisch bestimmt.

Bei jedem dieser Versuche waren die gemessenen Extinktionen so hoch, daß sie auf der Eichkurve nicht mehr ablesbar waren, wie aus den in Tabelle 13 zusammengefaßten Ergebnissen zu ersehen ist.

Versuch Nr.	Tl-Menge μ	Extinkt. 5 cm Küv. μ	entspräche μ
1	2,0	1,7	$> 3,0$
2	2,0	2,0	$> 3,0$
3	2,0	0,72	$> 3,0$
4	2,0	0,76	$> 3,0$

Tabelle 13: Thalliumbestimmung in Harn mit bekanntem Thalliumgehalt

Das Ergebnis könnte auch hier so gedeutet werden, daß sich bei der Veraschung noch andere Verbindungen mit benzollöslichen Brillantgrün-Komplexen gebildet haben, die einen beträchtlichen Thalliumgehalt vortäuschen.

Um diese Frage zu klären, wurden weitere Versuche mit Harn Nr. 18 durchgeführt, der aber in dieser, wie auch in der folgenden Versuchsreihe mit Wasser verdünnt wurde, so daß eine Lösung entstand, die im Vergleich zu der Versuchsreihe 1 wesentlich weniger organische Substanz enthielt.

Versuchsreihe 3

a) Harn Nr. 18 (0,5 μ Tl/ml)

b) H_2O

Ausführung:

Vom Harn Nr. 18 wurden für unsere nächsten Versuche 4 ml verwendet und diese mit 16 ml H_2O ad 20 aufgefüllt, so daß eine Lösung von 2 γ Tl/20 ml entstand.

Die Veraschung wurde wie in der Versuchsreihe 2 durchgeführt, anschließend wurde in der bereits beschriebenen Weise extrahiert und das Thallium kolorimetrisch bestimmt.

Bei der Veraschung wurde zwar eine Entfärbung erreicht, nach Abdestillation des Äthers aber zeigte der Rückstand eine hell- bis dunkelbraune Farbe.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 14 zusammengefaßt.

Versuch Nr.	Tl-Menge γ	Extinkt. 5 cm Küv.	entspräche γ
1	2,0	0,66	3,0
2	2,0	0,42	1,9
3	2,0	0,8	3,0
4	2,0	0,72	3,0
5	2,0	0,75	3,0

Tabelle 14: Bestimmung des Thalliums in Harn mit bekanntem Thalliumgehalt nach einmaligem Abrauchen

In einer 4. Versuchsreihe wurde wiederum Harn Nr. 18 und Wasser verwendet; trat nach Abdestillation des Äthers im Rückstand eine Braunfärbung auf, wurde so oft und so lange mit konz. H_2SO_4 und H_2O_2 abgeraucht, bis der Destillationsrückstand schließlich farblos blieb.

Versuchsreihe 4

- a) 4 ml Harn Nr. 18
- b) 16 ml H_2O

Arbeitsgang:

4 ml Harn Nr. 18 und 16 ml H_2O wurden wie auf Seite 60 beschrieben verascht und der farblose Rückstand in einen Scheidetrichter überführt. Wenn sich der Rückstand nach Abdestillation des Äthers wieder dunkel verfärbte, wurde nochmals mit konz. H_2SO_4 und H_2O_2 so lange erhitzt und abgeraucht, bis der Rückstand farblos blieb. Nach dem Abkühlen wurde der Rückstand nach Lösen in den Scheidetrichter überführt, nochmals 20 ml 1 n HBr und gesättigtes Bromwasser dazugegeben, mit Äther extrahiert und in der bereits beschriebenen Weise das Thallium kolorimetrisch bestimmt.

Ergebnis:

Bei den Versuchen Nr. 1 und Nr. 4, bei denen keine Thalliumverluste zu verzeichnen sind, trat zwar nach Abdestillation des Äthers eine Braunfärbung

auf, das nochmalige Erhitzen mit geringen Mengen konz. H_2SO_4 und H_2O_2 bis zur bleibenden Farblosigkeit verlief jedoch verhältnismäßig schnell (1 - 3 min). Bei den übrigen Versuchen mußte oft bis zu 30 min lang nachverascht werden, um eine farblose Lösung zu erhalten.

Die in Tabelle 15 zusammengefaßten Ergebnisse zeigen zum Teil gute, zum Teil etwas zu hohe bzw. zu niedrige Thalliumwerte.

Versuch Nr.	vorgegeb. γ	gefunden γ	Abweichung γ	Fehler %
1	2,0	2,0	$\pm$ 0	$\pm$ 0
2	2,0	1,4	- 0,6	- 30
3	2,0	1,8	- 0,2	-
4	2,0	2,0	$\pm$ 0	$\pm$ 0
5	2,0	1,9	- 0,1	- 5
6	2,0	1,8	- 0,2	- 10

Tabelle 15: Thalliumbestimmung in Harn mit bekannter Thalliummenge nach mehrmaligem Abrauchen

E) Diskussion und Zusammenfassung

Die kolorimetrische Methode der Thalliumbestimmung mit Brillantgrün stellt ein sehr empfindliches Verfahren dar. Es ist möglich, damit Thalliummengen bis zu 200 ng in 5 ml Benzol-Extrakt in normalen Küvetten und mit den üblichen Photometern nachzuweisen. Dabei ist allerdings darauf zu achten, daß die optimale Säurekonzentration vorliegt und störende Fremdmetalle wie z. B. Antimon, Quecksilber, Gold und Wismuth vorher entfernt werden.

Liegt Thallium neben den genannten Metallen oder in sehr geringer Konzentration vor, so kann es durch Extraktion des Thallium-(III)-Bromids mit Diäthyläther abgetrennt bzw. angereichert werden. Nach diesem Arbeitsgang kann nur noch Gold stören.

Bei der Entfernung des Äthers von Thallium-(III)-Bromid ist es wichtig, diesen durch Destillation und nicht durch freies Verdampfen auf dem Wasserbad abzutrennen, da sonst Thalliumverluste eintreten können.

Auch in Nanogramm-Mengen kann Thallium den Vorgang der feuchten Veraschung mit konz. H_2SO_4 und H_2O_2 ohne Substanzverlust überstehen. Liegt Thallium jedoch zusammen mit größeren Mengen organischen Materials vor, so stehen einer kolorimetrischen Bestimmung mit Brillantgrün große Schwierigkeiten entgegen. Diese rühren offensichtlich daher, daß sich auch bei der Veraschung mit Schwefelsäure - ähnlich wie es für die Veraschung mit Salpetersäure bereits beschrieben worden ist - nur sehr

schwer zerstörbare und mit Äther extrahierbare Verbindungen (vermutlich sulfurierte aromatische Substanzen) bilden, die mit Brillantgrün einen in Chloroform extrahierbaren Farbkomplex bilden.

F) Literaturverzeichnis

- 1) Ariel, M. u. D. Bach: The Determination of Thallium in Urine.
Analyst, Vol. 88, 30 (1962)
- 2) Bock, H., E. Kusche u. E. Bock:
Z. anal. Chem. 138, 167 (1953)
- 3) Bretschneider, G.: Diplomarbeit Hannover 1949
- 4) Busev, A. I. u. V. G. Tiptova: Die photometrische Bestimmung des Thalliums mit Hilfe von Tetramethyldiaminodihönylantipyrylcarbinol.
Nauch. Doklady Vysshei Shkoly. Khim. i. Khim. Tekhnol. 1959, No. 1105
- 5) Efremov, G. V. u. C. Syui: Über eine Methode zur kolorimetrischen Bestimmung des Thalliums mit Methylviolett.
Vestnik. Leningrad Univ. 13, No. 16, Ser. Fiz. i. Khim No. 3, 156 (1958)
- 6) Feigl, F., V. Gentil u. D. Goldstein: Zum Nachweis von Thallium mit Rhodamin B in der Tüpfelanalyse und in der Spurensuche.
Analyt. chim. Acta (N. Y.) 9, 393 (1953)
- 7) Geilmann, W.: Mündliche Mitteilungen Mai 1962
- 8) Geilmann, W. u. K. H. Neeb: Die Verwendung der Ver-

dampfungsanalyse zur Erfassung geringster Stoffmengen.

II. Der Nachweis und die Bestimmung kleinster Thalliumgehalte.

Z. anal. Chem. 165, 251 (1959)

- 9) Hoppe-Seyler-Tierfelder: Handbuch der physiologischen Chemie III/1
D 63 b, S. 1 - 7
- 10) Kisser, W.: Fluorometrische Mikrobestimmung von Thallium mit Rhodamin B.
Archiv für Toxikologie 20, 108 - 113 (1963)
- 11) Kovarik, M. u. M. Moucka: Nachweis von Thallium mit Methylviolett.
Analyt. chim. Acta (N. Y.) 16, 249 (1957)
- 12) Lounamaa, K.: Die Bestimmung kleiner Mengen Thallium in Blei. Extraktion des Thallium-(III)-chlorids mit Isopropyläther.
Z. anal. Chem. 147, 196 (1955)
- 13) Mac Nulty, B. I. u. L. D. Woolara: The use of Rhodamine B in analytical Chemistry.
Analyt. chim. Acta (N. Y.) 13, 154 (1955)
- 14) Neeb, K. H.: Die kolorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Thallium.
Diplomarbeit Universität Mainz
- 15) Onishi, H.: Fluorimetric Determination of Thallium with Rhodamine B.
Bull. chem. Society of Japan, 30 (1957) 827

- 16) Onishi, H.: Photometric Determination of Thallium with Rhodamine B.
Bull. chem. Society of Japan, 30 (1957) 567
- 17) Pijck, J., J. Hoste u. J. Gillis: Trace Elements Losses during Mineralisation of organic Material. (A radiochemical Investigation).
Proceedings of the International Symposium on Microchemistry 1958 (S. 48) 2 Ca 5403
- 18) Reys, N. W.: Eine Mikromethode zur Thalliumbestimmung in biologischem Material.
Laboratornoje Delo Nr. 6 (1957) 12
- 19) Voskresenskajy, N. T.: Kolorimetrisches Bestimmungsverfahren für Thallium mit Methylviolett und Brillantgrün.
Ref.: chem. Abstr. 1957, 7230; Zeitschr. f. analyt. Chemie 157, 357 (57)
- 20) Voskresenskaja, N. T.: Bestimmung des Thalliums in Gesteinen.
Zeitschr. f. analyt. Chemie 168, 149 (1959)

Zum Schluß der Arbeit möchte ich Frau Priv.-Doz.
Dr. Dr. M. Geldmacher-v. Mallinckrodt für die Über-
lassung des Themas und die ständige Hilfsbereit-
schaft sehr herzlich danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Dr. E. Weinig
für die stete Förderung während der Durchführung der
Arbeit.

Lebenslauf

Ich, Barbara Mock, geb. von Haupt, wurde am 13. 3. 1937 als Tochter des Oberbürgermeisters Dr. W. Eickemeier und der Frau Maria von Haupt in Heidelberg geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule in Altglashütten/Schwarzwald und in Bamberg, war ich bis 1958 Schülerin des Realgymnasiums der Englischen Fräulein in Bamberg; dort legte ich 1958 meine Reifeprüfung ab.

Mein Medizinstudium begann ich im November 1958 in Erlangen; hier bestand ich im Sommer 1961 meine ärztliche Vorprüfung.

Das Wintersemester 1961/62 verbrachte ich in München und kehrte im Sommersemester 1962 wieder nach Erlangen zurück.

Am 13. März 1964 heiratete ich den Diplomvolkswirt Martin Mock. Aus dieser Ehe ist ein Sohn hervorgegangen.

Im April 1965 bestand ich an der Erlanger Universität das Medizinische Staatsexamen.

Erlangen, Juni 1965



Buchdruck und Fotodruck: Ludwig Müller, Erlangen, Fahrstraße 5